Ueber

Hydrotoluchinondiäthyläther

und

Hydrotoluchinondimethyläther

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

von

Heinrich Grünwald

aus Ludwigshafen a. Rh.

Ludwigshafen a. Rh.
Buchdruckerei Enzmann, Kanalstr. 54
1893.

Ueber

Hydrotoluchinondiäthyläther

und

Hydrotoluchinondimethyläther

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

von

Heinrich Grünwald

aus Ludwigshafen a. Rh.

Ludwigshafen a. Rh.
Buchdruckerei Enzmann, Kanalstr. 54
1893.

MEINER

LIEBEN MUTTER

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET

H. GRÜNWALD.

Vorliegende Arbeit wurde vom Unterzeichneten im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für sein reges Interesse und Herrn Professor Nietzki für seinen bewährten Rath, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

H. Grünwald.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0128

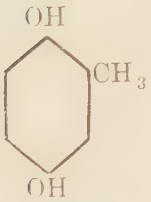
Einleitung.

Vor etwa zwölf Jahren beschrieb Nietzki (Berichte d. D. chem. Gesellschaft XII. 38) zwei Nitroderivate des Diäthylhydrochinons, welche er beim Behandeln des Diäthylhydrochinons mit Salpetersäure erhielt, und die er vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit in Alkohol, Eisessig und Essigäther trennen konnte. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Nietzki untersuchte Rechberg (Berichte d. D. chem. Gesellschaft XXIII. 1211) diese Nitroderivate näher und stellte fest, daß bei der einen, von ihm mit α bezeichneten Modifikation die Amidogruppen resp. Nitrogruppen in Orthostellung zu einander stehen, während dieselben bei der mit β bezeichneten Modifikation in Parastellung stehen.

Auf Anregung meines verehrten Lehrers Herrn Professor Dr. Nietzki stellte ich durch Behandlung des Diäthylhydrotoluchinons und Dimethylhydrotoluchinon mit

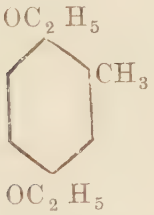
Salpetersäure die Dinitroderivate dieser Körper dar, in der Erwartung, ähnliche Resultate zu erhalten wie Nietzki und Rechberg, doch sah ich mich in meiner Erwartung getäuscht, da ich nur einen Dinitrokörper erhielt, bei dem die Nitrogruppen in Metastellung stehen.

Hydrotoluchinon.



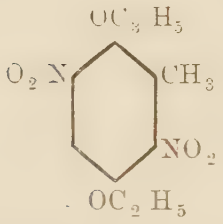
Als Ausgangmaterial zu vorliegender Arbeit diente das von R. Nietzki zuerst dargestellte und näher beschriebene Hydrotoluchinon (Annalen 215). Man gewinnt es am besten durch Oxidation von o Tolnidin $C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$ in schwefelsaurer Lösung mit Kalium oder Natriumbichromat. Die Ausbeute des auf diese Weise dargestellten Hydrotoluchinons beträgt 60 bis 65 %

Hydrotoluchinondiäthyläther.



Zur Darstellung dieses Aethers benützte ich das von R. Nietzki beschriebene Verfahren zur Darstellung von Diäthylhydrochinon. Zu einer Lösung von einem Mol Natrium in acht Mol Alkohol bringt man ein Mol Hydrotoluchinon und zwei Mol Bromäthyl. Dieses Gemenge wird nun in einer gut verschlossenen Champagnerflasche 12 Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Reaction wird Alkohol vorsichtig abdestillirt. In dem Rückstande befindet sich neben dem Diäthyläther auch Mono-äthyläther. Ersterer ist mit Wasserdämpfen flüchtig und geht bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf leicht und vollständig über, während der Monoäthyläther zurück bleibt. Der so erhaltene Hydrotoluchinondiäthyläther, ein farbloses Oel von angenehm fenchelartigem Geruch, welches beim Abkühlen zu farblosen Krystallblättern erstarrt, die bei 20 bis 21° schmelzen. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Dinitrotoluhydrochinondiäthyläther.



Löst man ein Theil Hydrotoluchinondiäthyläther in der 4 bis 5-fachen Menge Eisessig, und trägt in die mit Eis gekühlte Lösung allmählig ungefähr das $1^1/_2$ fache Volumen HNO_3 von spec. Gew. 1,3 ein, so färbt sich die Lösung zuerst braun, geht dann in grün über und gesteht hierauf plötzlich zu einem gelben Krystallbrei. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 108—110 .

Da die Annahme nahe liegt, es mit isomeren Nitrokörpern zu thun zu haben, versuchte ich dieselben durch partielle Krystallisation zu trennen; erhielt aber so übereinstimmende Resultate, daß ich annehmen mußte, einen einheitlichen Dinitrokörper vor mir zu haben.

Die Resultate der partiellen Krystallisation sind:

I.	Schmelzpunkt	114—116°
II.	„	114—115°
III.	„	114—115°

IV. Schmelzpunkt 113—115°
V. „ 108—110°

Dieser so erhaltene Dinitrohydrotoluchinondiäthyläther ist in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Die Elementaranalyse entsprach der Formel:

$C_{11}\ H_{14}\ N_2\ O_6$

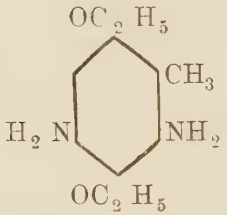
	Berechnet	Gefunden
I.	C — 48,88%	C — 48,60%
II.	H — 5,18%	H — 5,53%
	N — 10,37%	N — 10,46%

0,3214 gr. Substanz lieferten 0,5728 gr. CO_2 und 0,16 gr. H_2O.

0,3786 gr. Substanz gab 34,6 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 735,5 mm und 17° Cels.

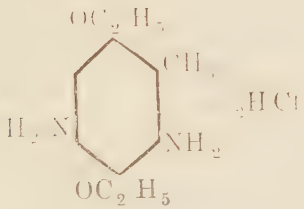
0,2104 gr. Substanz lieferten 0,375 gr. CO_2 und 0,1048 H_2O.

Diamidohydrotoluchinondiäthyläther.



20 gr. des oben beschriebenen Dinitrokörpers werden mit ca. 150 gr. Zinnchlorür und 300 gr. Salzsäure bei Gegenwart von etwas metallischem Zinn auf dem Wasserbade reducirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Zinnchloriddoppelsalz als weiße gallertartige Masse aus, welche unter dem Mikroskop rhaphidenförmige Krystalle erkennen läßt. Das Zinnchloriddoppelsalz wird in heißem Wasser gelöst und in diese Lösung so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet bis alles Zinn ausgefällt ist. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak die Base als weißer amorpher Niederschlag ab, welcher sich beim Absaugen sofort röthet. Auch aus der ätherischen Lösung konnte die Base nicht rein erhalten werden; statt derselben wurde deshalb das salzsaure Salz analysirt.

Salzsaurer Diamidohydrotoluchinondiäthyläther.



Leitet man in die durch H_2S entzinnte Lösung des nach obiger Methode bereiteten salzsauren Diamidohydrotoluchinondiäthyläthers Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung, so fällt das salzsaure Salz des Diamins als rein weißer krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich an der Luft sofort röthet. Das salzsaure Salz wurde, seiner Unbeständigkeit bei höherer Temparatur wegen, zur Analyse über Kalk und Kalihydrat getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab für die Formel:

$$C_{11}H_{20}N_2O_2Cl_2$$

Berechnet		Gefunden	
C	— 46,64%	I. C	— 46,39%
H	— 7,07%	I. H	— 7,60%
N	— 9,89%	II. N	— 10,16%
Cl	— 25,10%	III. Cl	— 24,72%

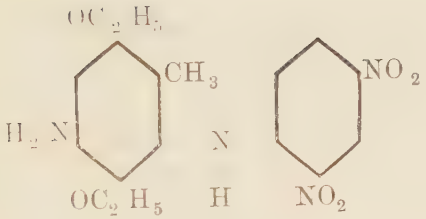
0,2254 gr. Substanz lieferte 0,3834 gr. CO_2 und 0,1542 H_2O.

0,1928 gr. Substanz gab bei 21° Cels. und 7^{45} mm Barometerstand 16,6 ccm. Stickstoff, 0,1498 gr. Substanz gab 0,1534 gr. Ag. Cl.

Aus dem Verhalten des Diamins gegen salpetrige Säure und gegen Oxidationsmittel geht hervor, daß in demselben die Amidogruppen in Metastellung zu einander stehen müssen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht keine für die Orthostellung charakteristische Azimidoverbindung sondern ein Triamidoazokörper, der wegen Mangels an Ausgangsmaterial nicht näher untersucht wurde.

Beim Behandeln mit Oxidationsmitteln konnte kein Chinon, welches bei einem Para-diamin entstehen müßte, erhalten werden.



Molekulare Mengen des salzsauren Diamidohydrotoluchinondiäthyläthers und Dinitrochlorbenzols werden in alkoholischer Lösung mit gleichviel wasserfreiem essigsauren Natrium vier bis fünf Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit scheidet sich ein rothbrauner krystallinischer Körper aus, unverändertes Diamin und Dinitrochlorbenzol bleiben in der Mutterlauge gelöst. Von dem bei der Reaction entstandenen Kochsalz wird der Körper durch Auswaschen mit kaltem Wasser getrennt. Das so erhaltene Condensationsproduct ist schwer löslich in Eisessig, leichter in Benzol. Aus letzterem wird es in ziegelrothen Warzen erhalten, die bei 196° Cels. schmelzen.

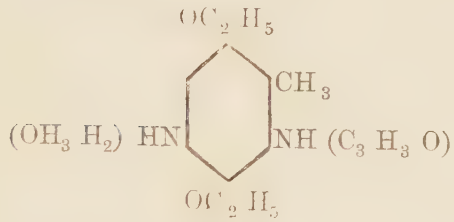
Die Elementaranalyse ergab für $C_{17}H_{19}N_3O_6$:

Berechnet	Gefunden
C — 54,25%	C — 54,57%
H — 5,33%	H — 5,92%
N — 14,89%	N — 15,31%

denn 0,1144 gr. Substanzen lieferten 0,2289 gr. CO_2 und 0,0610 gr. H_2O.

0,2102 gr. Substanzen gaben bei 18° Cels. und 736,4 mm Barometerstand 28,2 ccm. Stickstoff.

Diäcetyldiamidohydrotoluchinondiäthyläther.



Das Diacetylderivat wird aus dem salzsauren Diamidotoluhydrochinondiäthyläther gewonnen.

20 gr. des salzsauren Diamins werden mit 15 gr. wasserfreiem essigsauren Natrium innig gemischt und dieses Gemenge mit 25 gr. Essigsäureanhydrid übergossen. Unter lebhafter Wärmeentwickelung tritt eine lebhafte Reaction ein, welche beim Nachlassen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird. Nach Beendigung der Reaktion übergießt man das Gemisch mit Wasser, saugt nach einiger Zeit ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol oder Eisessig um. Aus Alkohol erhält man fast farblose Nadeln, aus Eisessig weiße Krystallblätter, welche bei 141° Cels. schmelzen.

Analyse ergab der Formel

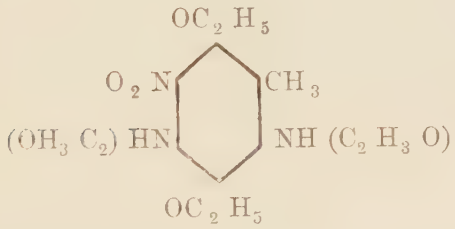
$$C_{15}\,H_{22}\,N_2\,O_4$$

entsprechend:

Berechnet	Gefunden
C — 61,22%	60,91%
H — 7,48%	7,94%
N — 9,52%	10,01%

denn 0,1234 gr. Substanz lieferten 0,2756 gr. CO_2 und 0,0882 gr. Wasser und 0,1912 gr. Substanz lieferten 16,8 ccm. Stickstoff bei 740 mm Barometerstand und 20° Cels.

Nitrodiacetyldiamidohydrotoluchinondiäthyläther.



Ein Theil des Diacetylderivates wird in der zwei bis dreifachen Menge Eisessig gelöst und in die gut gekühlte Lösung unter beständigem Umrühren die berechnete Menge Salpetersäure (spec. Gewicht 1,3) eingetragen. Beim Beginn der Reaction scheidet sich aus der essigsauren Lösung ein brauner flockiger Niederschlag ab, welcher sich beim weiteren Zusatz von Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe löst. Diese Lösung gesteht am Ende der Reaction plötzlich zu einem braungelben Krystallbrei, welcher mit Eiswasser übergossen, und nach einiger Zeit durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er schöne gelbe Krystalle von tieferer Nuance wie der oben beschriebene Dinitrokörper. Schmelzpunkt (unter Zersetzung) 148—150° Cels.

Die Elementaranalyse entsprach der Formel

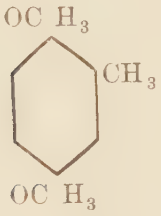
$C_{15}\,H_{21}\,N_3\,O_6$

Berechnet	Gefunden
C — 53,10%	C — 52.89%
H — 6,19%	H — 6,62%
N — 12,38%	N — 12,49%

0,12 gr. Subſtanz gaben bei 16° Cels. und 739 mm Barometerſtand 13 ccm. Stickſtoff.

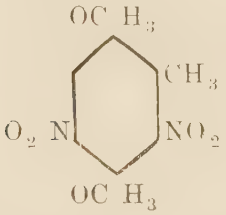
0,1922 gr. Subſtanz gaben 0,3728 gr. CO_2 und 0,1144 gr. H_2O.

Toluhydrochinondimethyläther.



Der Dimethyläther des Hydrotoluchinon wurde schon vor 12 Jahren von Nietzki dargestellt und näher beschrieben. (Annalen 215, 149). Auch mir diente das daselbst beschriebene Verfahren zur Darstellung des Dimethyläthers. Zwei Mol. Natrium in 8 Mol. Methylalkohol gelöst, werden mit einem Mol. Hydrotoluchinon und zwei Molek. Jotmethyl in einer Champagnerflasche 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Methylalkohols wird aus dem Rückstand der Dimethyläther mit Wasserdämpfen übergetrieben. Er bildet ein angenehm feuchelartig riechendes Oel, welches beim Abkühlen zu Krystallblättern erstarrt, die bei 15° Cels. schmelzen.

Dimitrohydrotoluchinondimethyläther.



Zehn gr. Hydrotoluchinondimethyläther werden in fünfzig gr. Eisessig gelöst und in die gut gekühlte Lösung allmählich die berechnete Menge Salpetersäure (respec. Gew. 1,4) eingetragen. Die Reaction ist von ähnlichen Erscheinungen begleitet, wie solche bei der Nitrirung des Diäthyläthers beobacht wurden. Die Lösung färbt sich zuerst dunkelbraun, geht hierauf in grün über und gesteht dann plötzlich zu einem gelben Krystallbrei. Aus Alkohol (60%) umkrystallisirt wurden citronengelbe, glänzende Nadeln erhalten. Schmelzpunkt: 106°.

Die Analyse ergab der Formel

$$C_9 H_{10} N_2 O_6$$

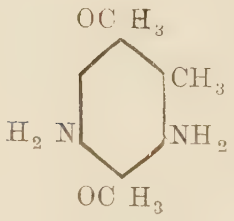
entsprechend

Berechnet	Gefunden
C — 44,63%	I. C — 44,35%
H — 4,13%	I. H — 4,86%
N — 11,57%	II. N — 11,93%

denn 0,2332 gr. Substanz lieferten 0,3793 CO_2 und 0,1022 H_2O.

0,1436 gr. Substanz gaben 15,2 ccm. Stickstoff bei 25° Cels. und 745 mm Barometerstand.

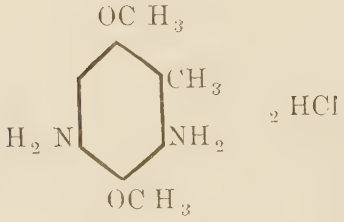
Diamidohydrotoluchinondimethyläther.



Durch Reduction des Dinitroderivates mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man das Zinnchloriddoppelsalz des Diamins. Am besten gelingt die Reaction, wenn man den fein vertheilten Dinitrokörper mit Alkohol zu einem dünnen Brei anreibt und diesen allmählich in die auf dem Wasserbad erwärmte salzsaure Zinnchlorürlösung einträgt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten das Zinnchloriddoppelsalz als blaßröthlicher, krystallinischer Niederschlag aus. Die Ausscheidung wird durch Einleiten von Salzsäuregas vervollständigt. Das so gewonnene Zinnchloriddoppelsalz wird in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Aus dem Eingeengten Filtrat scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas das salzsaure Diamin als weißer krystallinischer Niederschlag aus. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes erhält man auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak die reine Base als weißen amorphen Niederschlag, welcher

sich jedoch wegen seiner Unbeständigkeit nicht zur Analyse eignet. Mit Dinitrochlorbenzol liefert das Diamin ein ähnliches Condensationsprodukt wie der Diäthyläther des Hydrotoluchinons, welches aber wegen Mangel an Ausgangsmaterial nicht näher untersucht werden konnte.

Salzsaurer Diamidohydrotoluchinondimethyläther.



Leitet man in die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung des salzsauren Diamins so lang Salzsäuregas bis die Ausscheidung des Salzes beginnt, und überläßt die Lösung 24 Stunden sich selbst, so scheidet sich das salzsaure Salz als fast farblose Krystallnadeln aus. Bei höherer Temparatur findet Zersetzung unter Salzsäureabspaltung statt. Mit salpetriger Säure behandelt, entsteht ein Triamidoazokörper, welcher wegen Mangels an Ausgangsmaterial nicht näher untersucht werden konnte. Mit Oxidationsmittel behandelt findet eine tiefgreifende Zersetzung statt. Wegen seiner Unbeständigkeit bei höherer Temparatur wurde das salzsaure Diamin für die Analyse über Kalk und Kalihydrat getrocknet.

Die Elementaranalyse ergab:

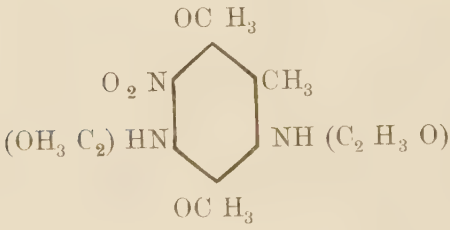
Berechnet	Gefunden
C — 42,52	42,68
H — 6,30	6,99
N — 11,02	11,45
C — 27,56	27,14

denn 0,2042 gr. Substanz lieferten 0,3196 gr. CO_2 und 0,1268 gr. H_2O.

0,1396 gr. Substanz lieferte bei 22° Cels. und 736,5 mm Barometerstand 14,2 ccm. Stickstoff.

0,1512 gr. Substanz gab 0,1660 gr. Ag. Cl.

Diacetyldiamidohydrotoluchinondimethyläther.



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Diacetylderivates dient das salzsaure Diamin des Hydrotoluchinondimethyläthers.

Fünfzehn gr. desselben wurden mit acht gr. entwässertem essigsauren Natrium gut gemischt und dies Gemenge mit zwanzig gr. Essigsäureanhydrid übergossen. Es beginnt sofort eine heftige Reaction, welche auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird. Das Reactionsproduct wird mit der fünf bis sechsfachen Menge Wasser übergossen und nach einiger Zeit durch Absaugen möglichst getrocknet. Der Rückstand wurde aus Alkohol und Eisessig umkrystallisirt. Aus Alkohol enthält man farblose Nadeln, aus Eisessig weiße Krystallblätter, welche bei 134° Cels. schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab für die Formel

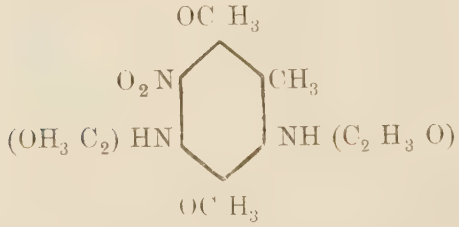
$C_{13}\ H_{18}\ N_2\ O_4$

Berechnet	Gefunden
C — 58,64	C 58,16
H — 6,77	H 7,29
N — 10,53	N 10,98

0,3028 gr. Substanz gaben 0,6458 gr. CO_2 und 0,1988 gr. H_2O.

0,4295 gr. Substanz gaben bei 19° Cels. und 736,5 mm Barometerstand 41,6 ccm. Stickstoff.

Nitrodiacetyldiamidohydrotoluchinondimethyläther.



Beim Behandeln des Diacetyldiamidohydrotoluchinondimethyläthers mit verdünnter Salpetersäure entsteht das Nitroderivat desselben.

Zu dessen Darstellung löst man 15 gr. Diacetyldiamidohydrotoluchinondimethyläther in 40—50 gr. Eisessig und läßt in die mit Eis gekühlte Lösung die berechnete Menge Salpetersäure (spec. Gew. 13) allmählich zufließen. Die Reaction ist eine sehr charakteristische. Die klare Lösung färbt sich anfangs braun und wird bei jedem weiteren Zusatz von Salpetersäure dunkler. Plötzlich schlägt die Färbung in grün um und gesteht kurze Zeit darauf zu einem gelben Krystallbrei. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man schön glänzende gelbe Nadeln, welche sich bei einer Temparatur über 120° Cels. zersetzen.

Die Elementaranalyse ergab für die Formel

$$C_{13}\,H_{17}\,N_3\,O_6$$

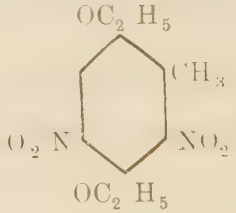
Berechnet	Gefunden
C — 50,16	I. (C — 49,83
H — 5,47	(H — 5,99
N — 13,50	II. N — 13,91

0,1982 gr. Substanz gaben 0,3622 gr. CO_2 und 0,1070 gr. H_2O.

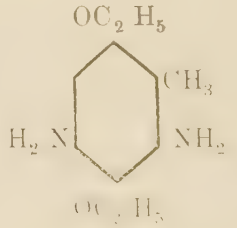
0,1820 gr. Substanz lieferten bei 21° Cels. und 743 mm Barometerstand 22 ccm. Stickstoff.

Zusammenstellung der Resultate.

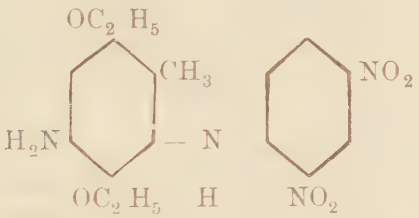
1) Durch Nitrirung des Hydrotoluchinondiäthyläther erhält man ein Dimitroderivat in welchem die Nitrogruppen in Metastellung zu einander stehen und welchem folgende Constitutionsformel zukommt:



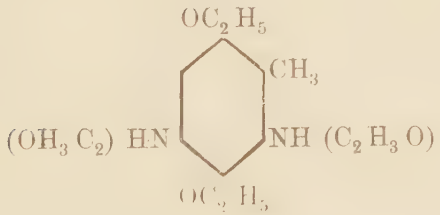
2) Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das dem Dinitrokörper entsprechende Diamin, welches in Form seines salzsauren Salzes analysenrein erhalten werden kann. Die reine Base erhält man aus der Lösung des salzsauren Salzes durch zufügen von Ammoniak. Dieselbe hat dem Dinitrokörper entsprechend die Constitutionsformel:



3) Mit Dinitrochlorbenzol und entwässertem essigsaurem Natron in alkoholischer Lösung behandelt bildet das salzsaure Diamin ein Condensationsprodukt, welches aus Benzol in ziegelrothen Warzen crystallisirt.

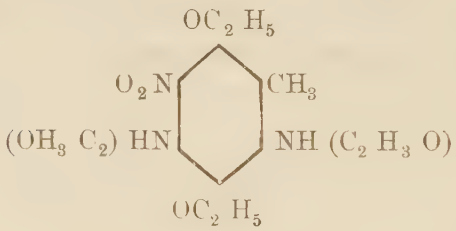


4) Das Diamin gibt mit Essigsäureanhydrit ein aus Eisessig in rein weißen Blättern krystallisirendes Diacetylderivat.



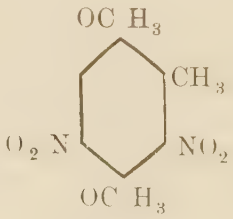
5) Behandelt man das Diacetylderivat mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,3) so entsteht der Nitro-.

diacetyldiamidohydrotoluchinondiäthyläther mit der Conſtitutionsformel



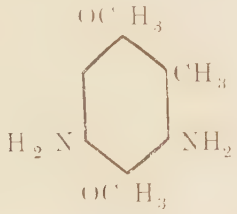
6) Der Dimethyläther des Hydrotoluchinons verhält ſich den einzelnen Reagentien gegenüber wie der Hydrotoluchinondiäthyläther, und beſitzen die Derivate desſelben die gleichen Eigenſchaften.

Beim Nitriren entſteht ein Dinitroderivat, welches aus Alkohol in citronengelben Nadeln kryſtalliſirt.



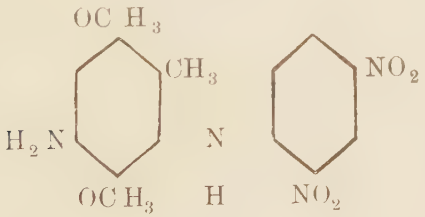
7) Durch Reduction des Dinitrohydrotoluchinondimethyläthers mit Zinnchlorür und Salzſäure erhält man das Zinnchloriddoppelsalz des Diamins, aus welchem man

nach Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Zersetzen mit überschüssigem Ammoniak die freie Base erhält.

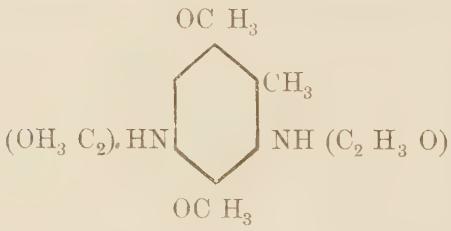
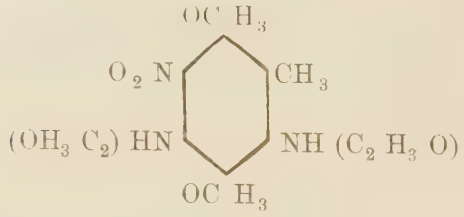


8) Das salzsaure Salz des Diamins krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich an der Luft bald röthen.

Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf das salzsaure Diamin entsteht ein Condensationsprodukt, welchem folgende Formel zukommen dürfte



9) Behandelt man den salzsauren Diamidohydrotoluchinondimethyläther mit Essigsäureanhydrid so erhält man ein Diacetylderivat mit der Constitutionsformel:



10) Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Diacetylderivat entsteht der Nitrodiacetyldiamidohydrotoluchinondimethyläther.